



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

# 第4章、谱图的一般特征

1. XPS谱图的初级结构
2. XPS谱图的次级结构

# 4.0、XPS谱图的形式

---

## ▶ XPS谱图的采集:

- ▶ XPS谱图是通过用X射线照射样品材料的同时测量从材料表面出射的电子的能量和数目而得到的。

## ▶ XPS谱图的形式:

- ▶ 光电子信号强度 $I$  随能量的变化关系 ( $I \sim E_B$ );

## ▶ 数据采集模式:

- ▶ 全扫描谱 (Survey scan): 扫描能量范围宽 (0~1100eV), 灵敏度高 (分辨力低), 元素鉴别。
- ▶ 高分辨谱 (Detail scan): 扫描能量范围窄 (20eV左右), 分辨力高, 主要用于元素化学态分析。



# 4.0、XPS谱图的形式

---

- ▶ 在XPS谱图中可观察到多种类型的谱峰。
  - ▶ 一部分是基本的并总可观察到—初级结构
  - ▶ 另一些依赖于样品的物理和化学性质—次级结构
- ▶ 光电发射过程常被设想为三步（三步模型）
  - ▶ 光吸收和电离（初态效应）；
  - ▶ 原子响应和光电子发射（终态效应）；
  - ▶ 电子向表面输运并逸出（外禀损失）。
- ▶ 所有这些过程都对XPS谱的结构有贡献。



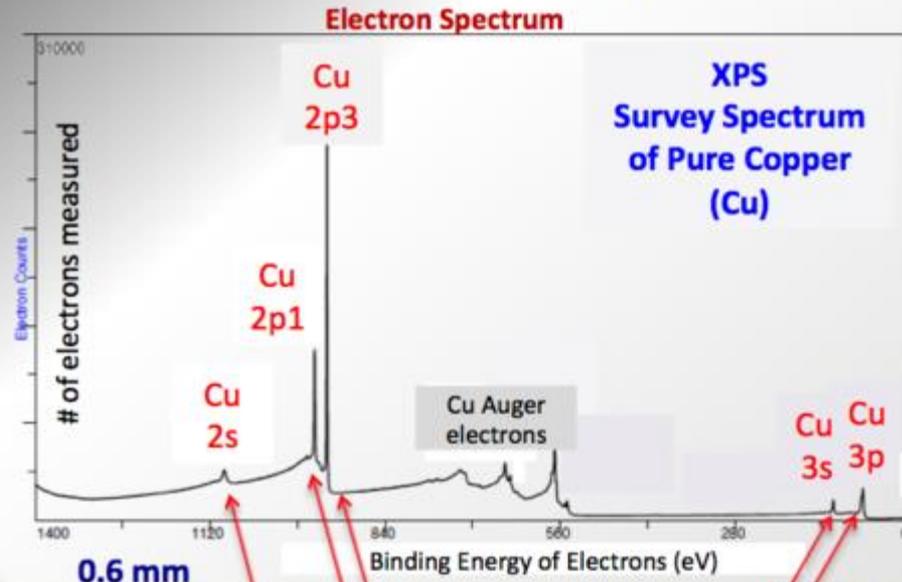
X-ray Gun

# XPS = X-ray Photo-electron Spectroscopy\*

\*aka ESCA

Aluminum X-rays (Photons)  
Energy=1486 eV

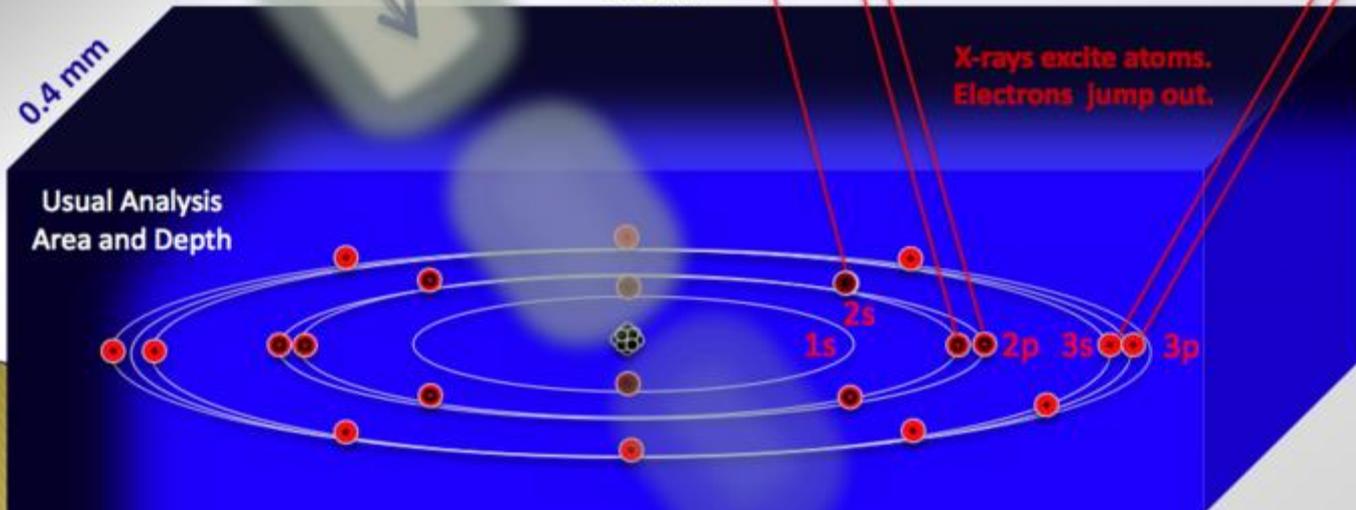
X-rays IN  
Electrons OUT  
Inside Vacuum



0.4 mm

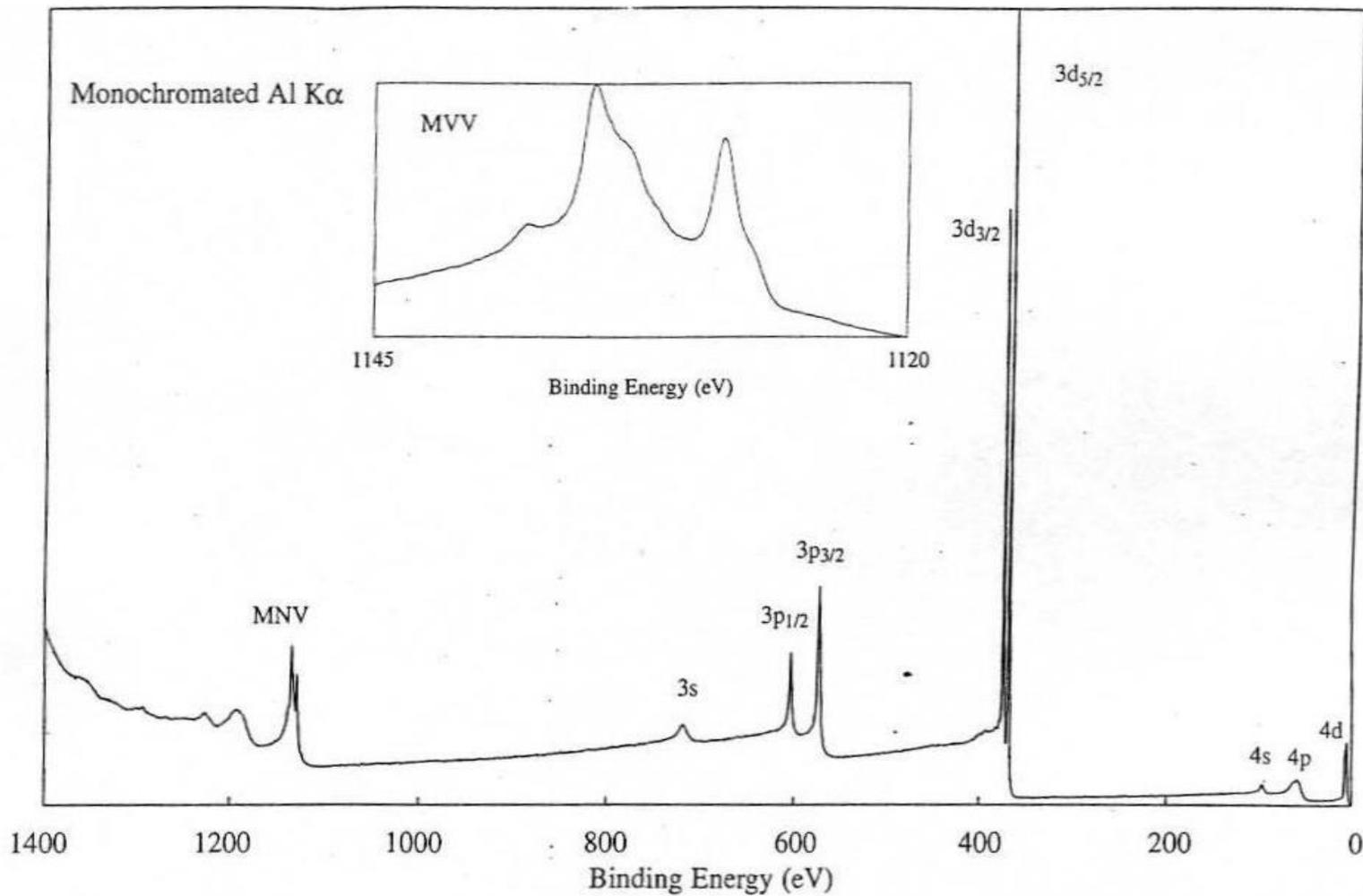
Usual Analysis Area and Depth

10 nm  
(0.01 micron)



Top 20 atomic layers

# Ag Survey



# 4.1、XPS谱图的初级结构

---

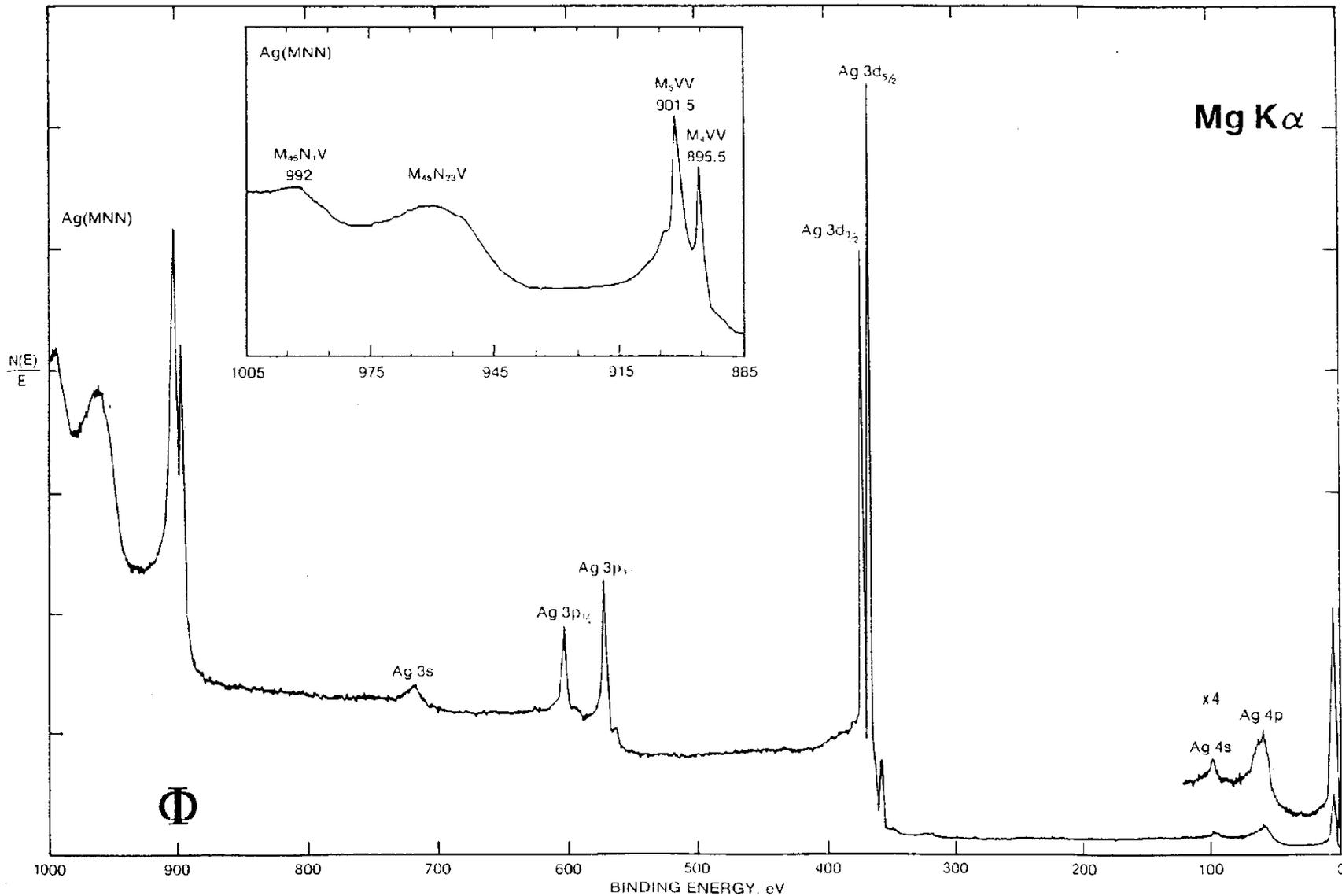
1. 光电子谱峰
2. 俄歇电子谱峰
3. 价带谱



## 4.1.1、光电子谱峰(photoelectron lines)

- ▶ 由于X射线激发源的光子能量较高，可以同时激发出多个原子轨道的光电子，因此在XPS谱图上会出现多组谱峰。由于大部分元素都可以激发出多组光电子峰，因此可以利用这些峰排除能量相近峰的干扰，非常有利于元素的定性标定。
- ▶ 最强的光电子线是谱图中强度最大、峰宽最小、对称性最好的谱峰，称为XPS的主谱线。每一种元素都有自己的具有表征作用的光电子线。它是元素定性分析的主要依据。
- ▶ 光电子峰的标记:以光电子发射的元素和轨道来标记，如C1s, Ag3d5/2等
- ▶ 此外，由于相近原子序数的元素激发出的光电子的结合能有较大的差异，因此相邻元素间的干扰作用很小。





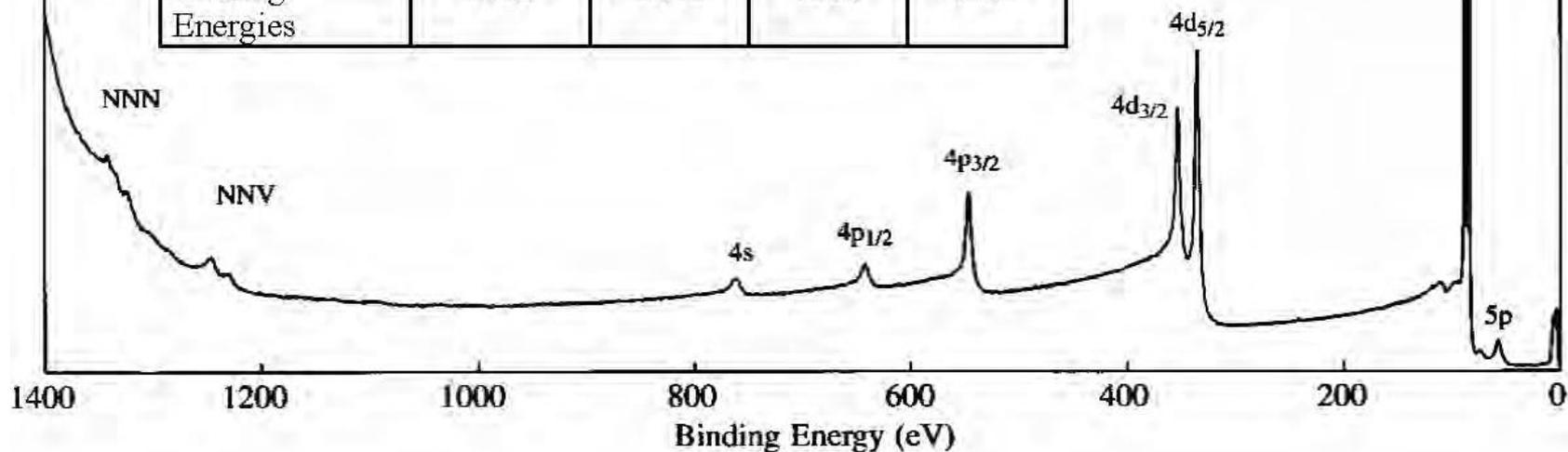
# Gold XPS wide scan spectrum

Monochromated Al K $\alpha$

4f<sub>7/2</sub>  
4f<sub>5/2</sub>

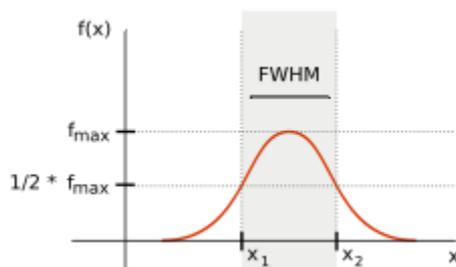
Photoelectron Peaks	4s	4p <sub>1/2</sub>	4p <sub>3/2</sub>	4d <sub>3/2</sub>	4d <sub>5/2</sub>	5s	4f <sub>5/2</sub>	4f <sub>7/2</sub>	5f <sub>1/2</sub>	5p <sub>3/2</sub>
Binding energies	763	643	547	353	335	110	88	84	74	57

Auger Peaks	N <sub>67</sub> O <sub>45</sub> O <sub>45</sub>	N <sub>5</sub> N <sub>6</sub> N <sub>67</sub>	N <sub>4</sub> N <sub>6</sub> N <sub>67</sub>	N <sub>5</sub> N <sub>67</sub> V
Binding Energies	1416	1342	1324	1247



# (1) 光电子谱线特征

- ▶ **峰位置(结合能)**: 与元素及其能级轨道和化学态有关。
- ▶ **峰强度**: 与元素在表面的浓度和原子灵敏度因子成正比。
- ▶ **对称性**: 金属中的峰不对称性是由金属 $E_F$ 附近小能量电子-空穴激发引起, 即价带电子向导带未占据态跃迁。不对称度正比于费米能级附近的电子态密度。
- ▶ **峰宽(FWHM)**: 光电子线的谱线宽度来自于样品元素本质信号的自然宽度、X射线源的自然线宽、仪器参数以及样品自身状况的宽化因素等四个方面的贡献。  
一般高分辨主峰峰宽值在0.3~1.7 eV之间。



## (2)非弹性本底

- ▶ XPS谱显示出一特征的阶梯状本底，光电发射峰的高结合能端本底总是比低结合能端的高。这是由于体相深处发生的非弹性散射过程（外禀损失）造成的。

平均来说，只有靠近表面的电子才能无能量损失地逸出，分布在表面中较深处的电子将损失能量并以减小的动能或增大的结合能的面貌出现，在表面下非常深的电子将损失所有能量而不能逸出。

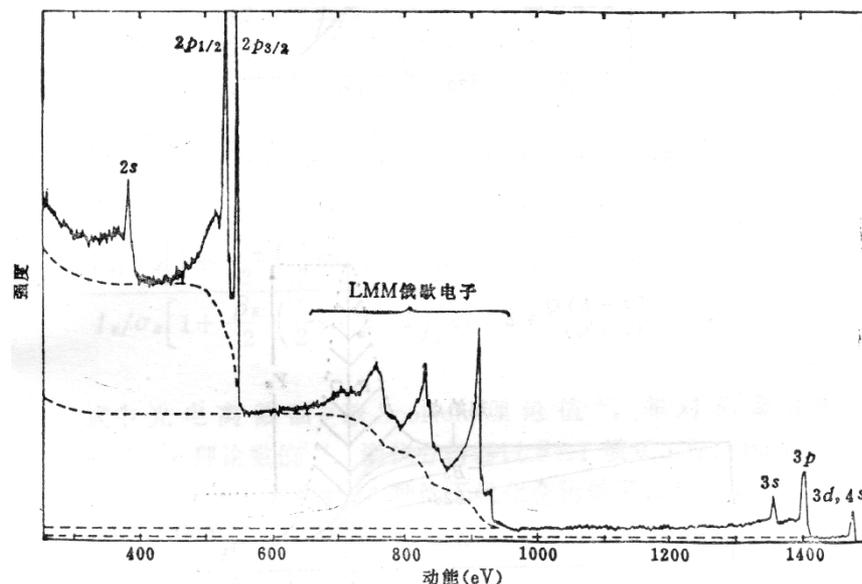


图5-6 Cu的XPS全扫描谱台阶式水平本底示意图



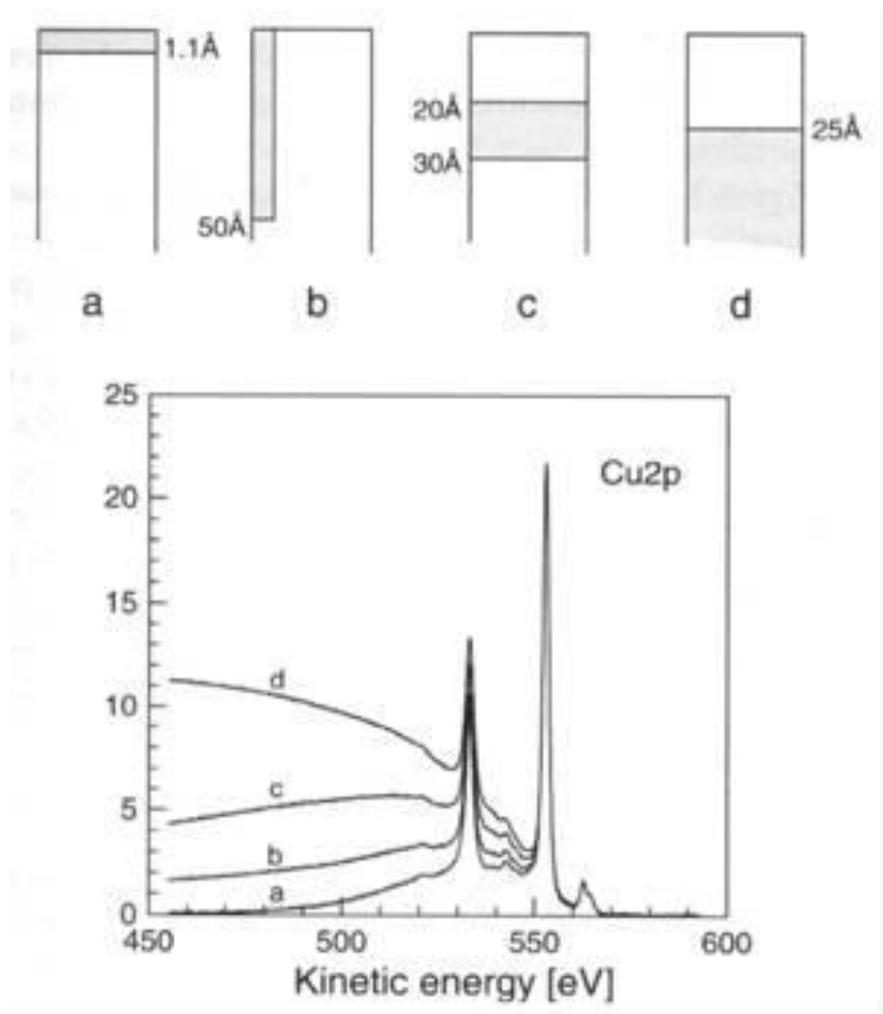
# 元素分布深度估计

- ▶ Tougaard利用元素光电子主峰与其背景比值变化研究元素不同类型的深度分布。

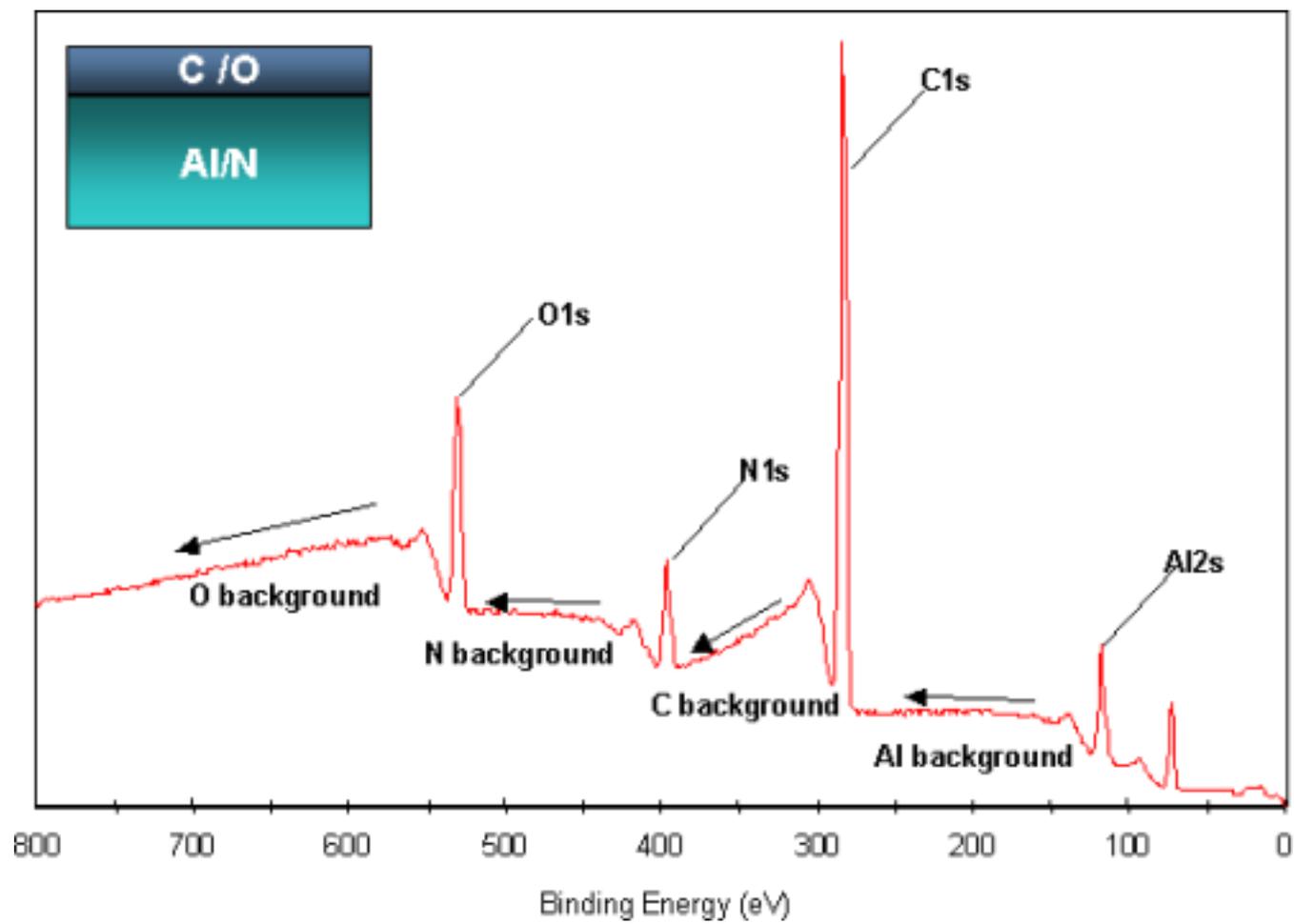
$$D_0 = A_p / B$$

- ▶ 其中 $A_p$ 为元素主峰面积， $B$ 为背景抬升高度(取主峰高结合能端 $30eV$ 处)。
- ▶ 均相过渡金属的 $D_0$ 是一个普通常数，与均相材料中元素种类、浓度、峰形、主峰能量和金属种类等因素无关。其理论值为 $25.2eV$ ，实验值 $23.0eV$ 。
- ▶ 当元素分布在深层时，其主峰面积 $A_p$ 必然减小，而背景提升高度 $B$ 相应增大，因而其比值小于 $D_0$ 。



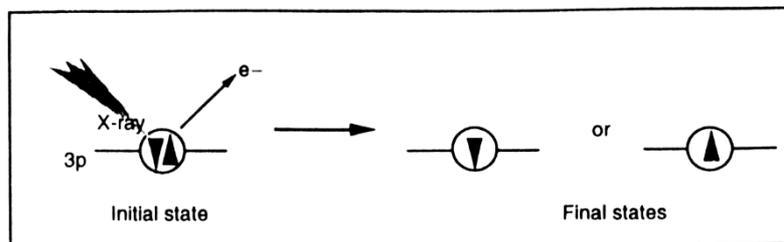
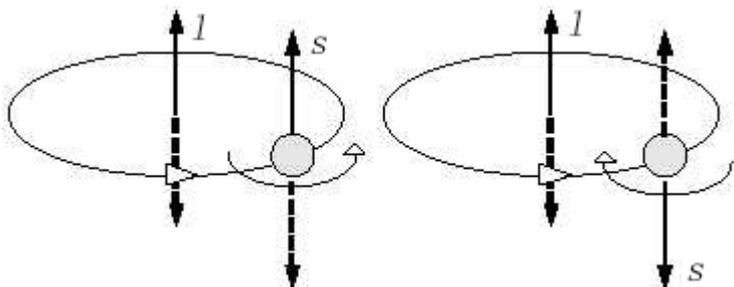


# 利用背景变化可估算元素分布深度



# (3)自旋-轨道分裂(SOS)

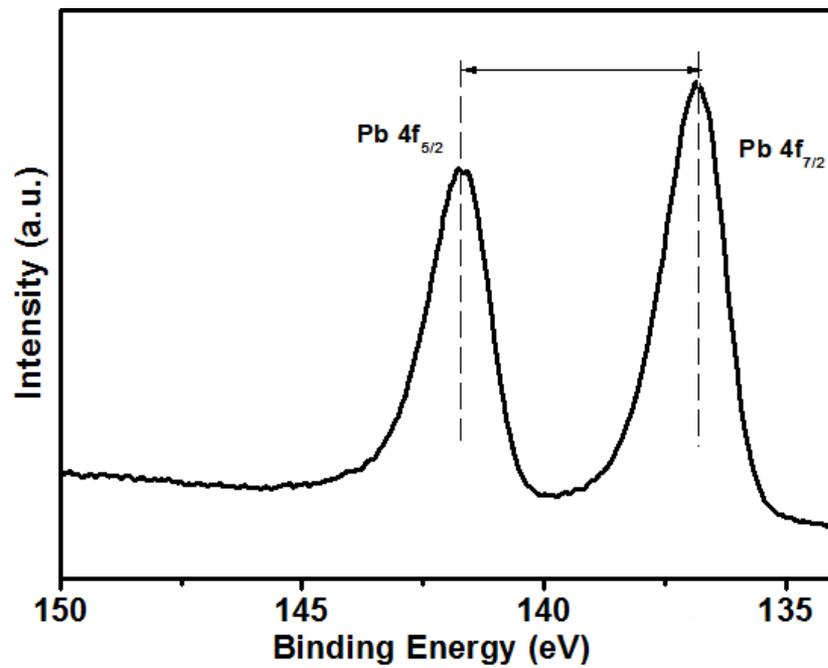
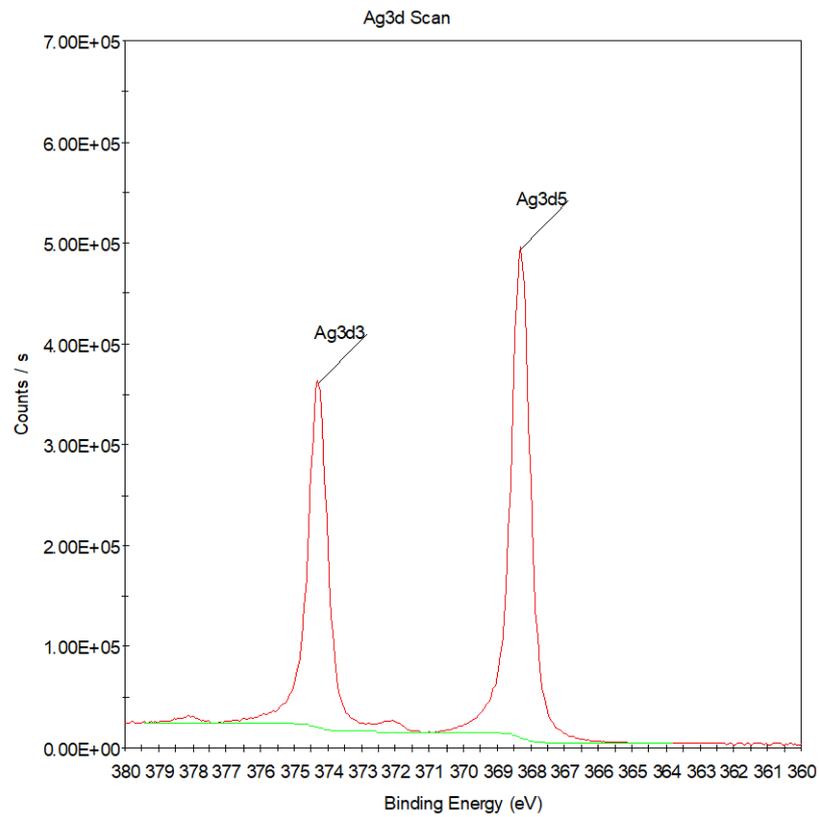
- ▶ 自旋-轨道分裂是一初态效应。对于具有轨道角动量的轨道电子，将会发生自旋( $s$ )磁场与轨道角动量( $l$ )的耦合。总角动量  $j = |l \pm s|$ 。对每个  $j$  值自旋-轨道分裂能级的简并度 =  $2j + 1$ 。
- ▶  $s$  轨道无自旋-轨道分裂 - XPS中单峰
- ▶  $p, d, f \dots$  轨道是自旋-轨道分裂的 - XPS中双峰
- ▶ 双峰中低  $j$  值的结合能  $E_B$  较高 ( $E_B 2p_{1/2} > E_B 2p_{3/2}$ )



$l$  quantum number =  $l + S$

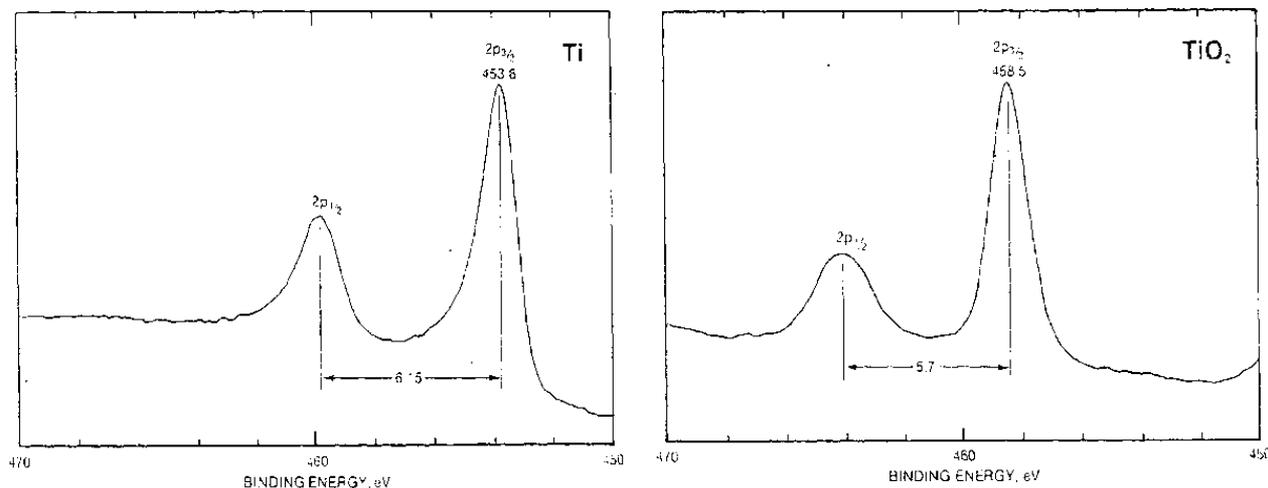
$l = 1$ p ↙      ↘ $p_{1/2}$ $p_{3/2}$ $s = -1/2$ $s = +1/2$ Area ratio 1 : 2	$l = 2$ d ↙      ↘ $d_{3/2}$ $d_{5/2}$ $s = -1/2$ $s = +1/2$ Area ratio 2 : 3	$l = 3$ f ↙      ↘ $f_{5/2}$ $f_{7/2}$ $s = -1/2$ $s = +1/2$ Area ratio 3 : 4
---	---	---





# SOS变化规律

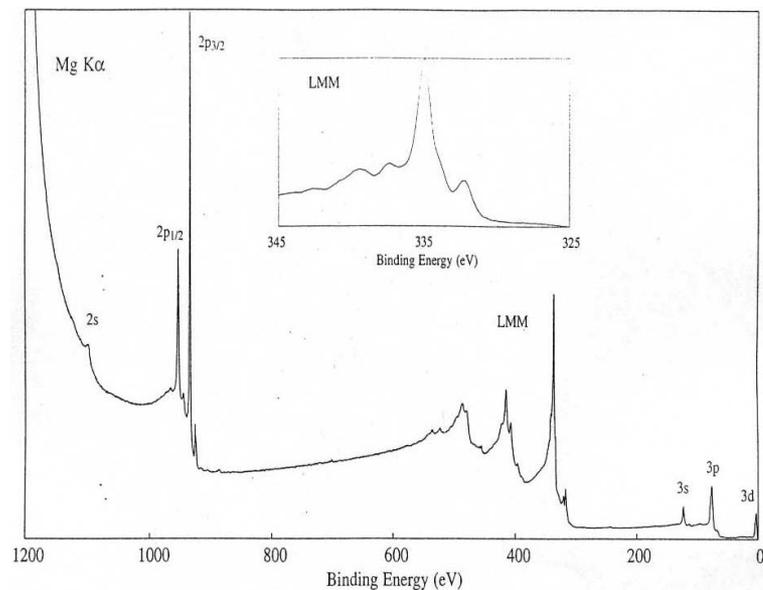
- ▶ 自旋-轨道分裂的大小随 $Z$ 增加;
- ▶ 自旋-轨道分裂的大小随与核的距离增加(核屏蔽增加)而减小;
- ▶ 第四周期元素的主峰 $2p$ 双峰裂距随化学态发生明显变化。

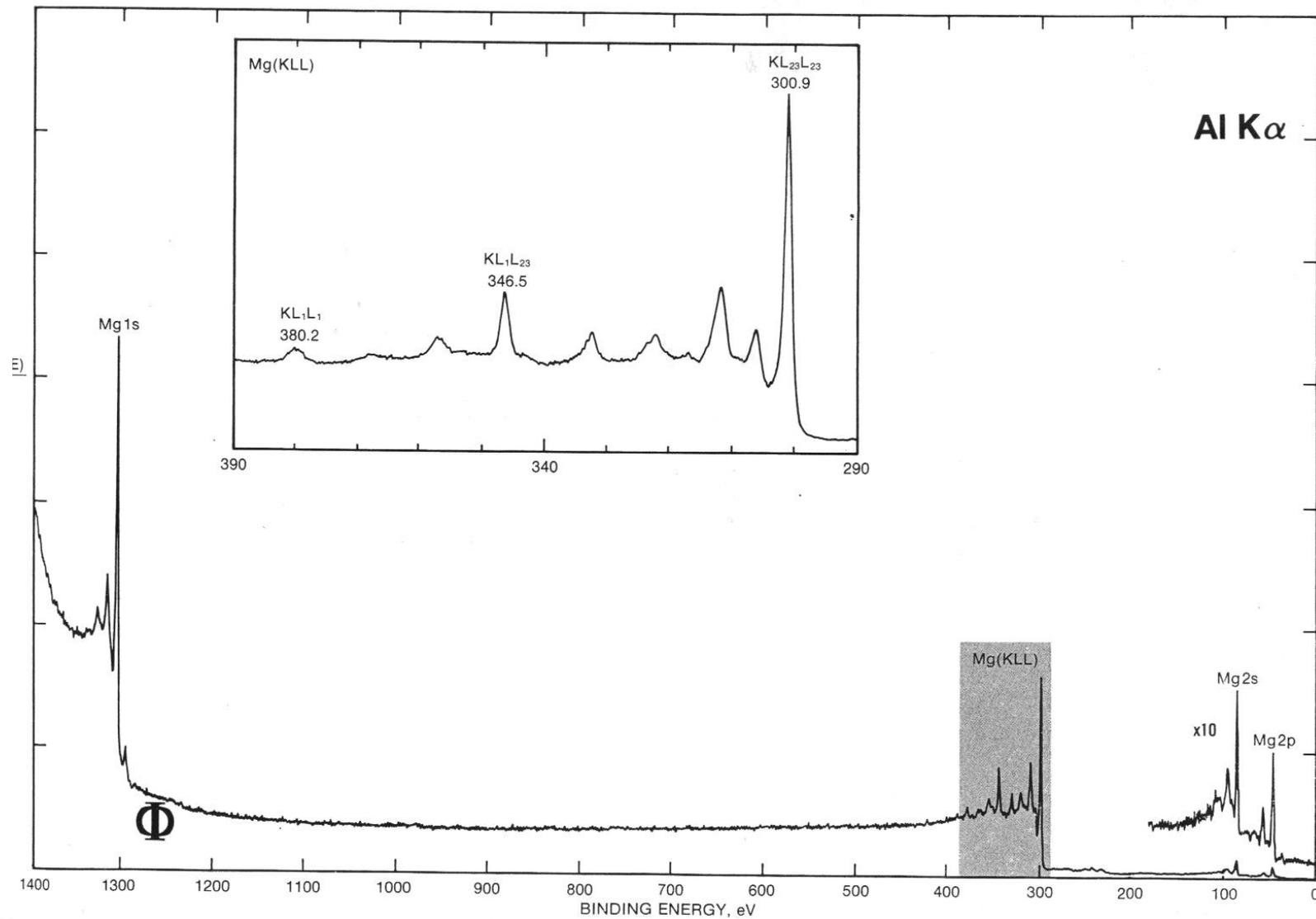


## 4.1.2、俄歇电子谱峰(Auger lines)

- ▶ 由弛豫过程中(芯能级存在空穴后)原子的剩余能量产生。它总是伴随着XPS, 具有比光电发射峰更宽和更为复杂的结构, 其动能与入射光子的能量 $h\nu$ 无关。
- ▶ 在XPS中, 可以观察到KLL, LMM, MNN和NOO四个系列的俄歇线。
- ▶ 俄歇电子峰多以谱线群的形式出现。

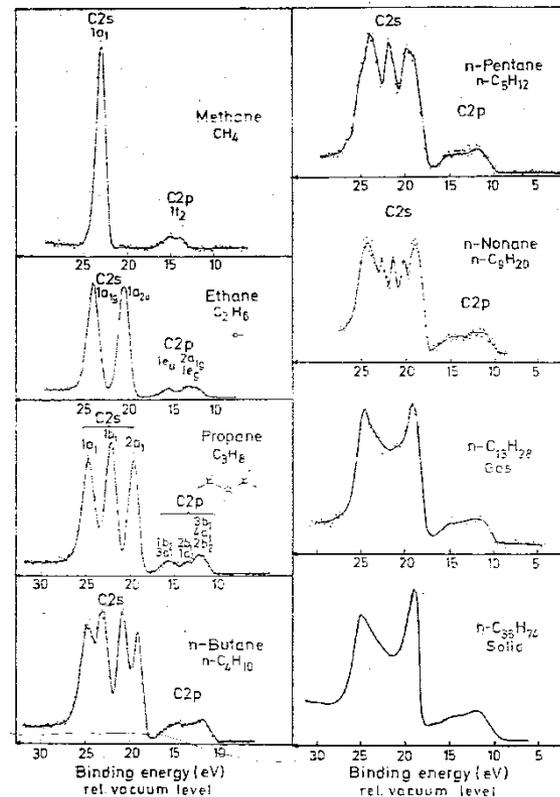
■ 俄歇电子峰亦可用来进行元素鉴别, 并且可以联合光电子峰的化学位移(俄歇参数)对元素化学态进行更准确的鉴别。





## 4.1.3、价带谱结构

- ▶ 由固体材料中原子和分子价电子能级所形成宽的能带结构。
- ▶ 价电子形成有效的分子轨道而属于整个分子。
- ▶ 根据价电子线的结合能的变化和价电子线的峰形变化的规律来判断该元素在不同化合物分子中的化学状态及有关的分子结构。



## 4.2、XPS谱峰的伴峰结构

---

伴峰结构与各种终态效应密切相关

1. 震激峰
2. 多重分裂峰
3. 能量损失峰



## 4.2.1、震激峰 (shake-up lines)

- ▶ 震激特征在与顺磁物质关联的过渡金属氧化物中是十分普遍的。常出现在具有未充满的 $d$ 或 $f$ 价轨道的过渡金属化合物和稀土化合物中。
- ▶ 某些具有共轭 $\pi$ 电子体系的化合物。
- ▶ 有机物中碳的C 1s震激峰( $\pi \rightarrow \pi^*$ )与芳香或不饱和结构相关。出现在比主峰结合能约高6.7 eV的位置处。

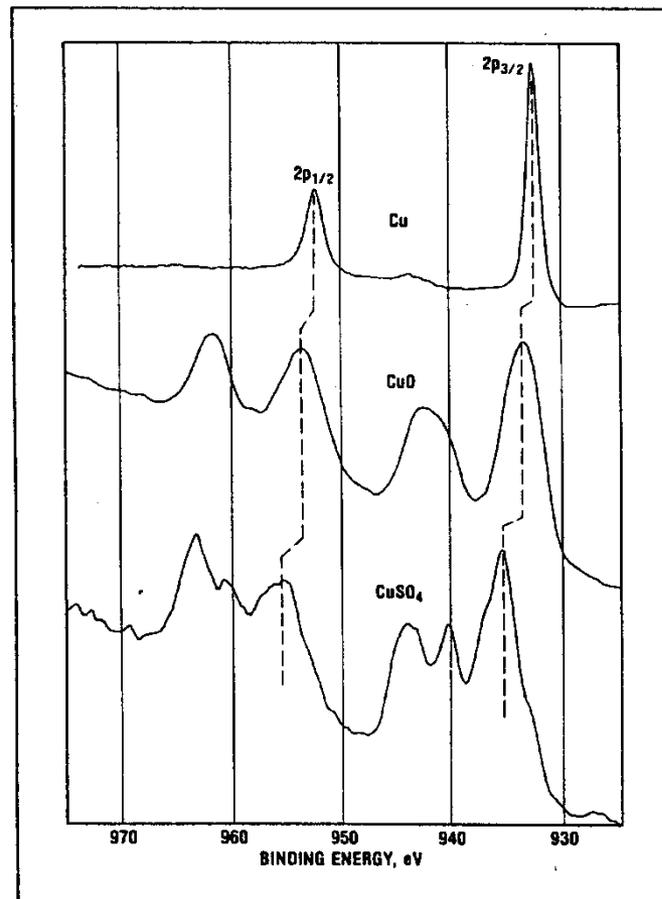
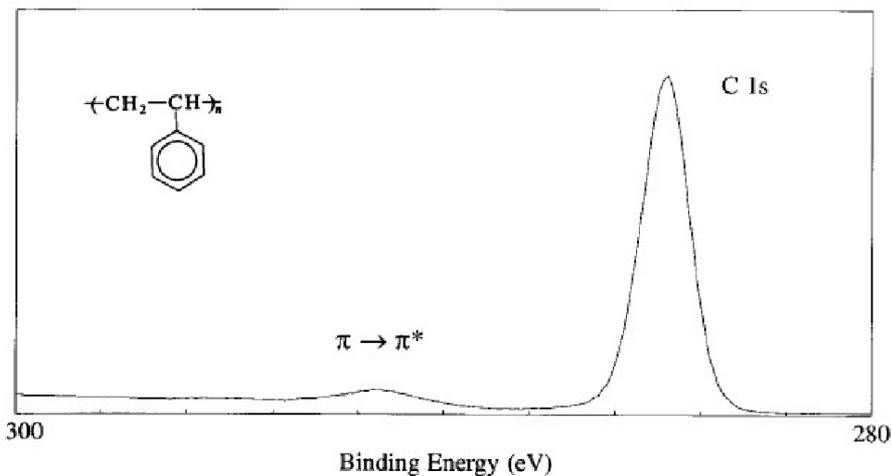


Figure 8. Examples of shake-up lines observed with the copper 2p spectrum.



## 4.2.2、多重分裂(multiplet splitting)

- ▶ 偶尔会看到s轨道能级的分裂。与价壳层中存在未配对电子相关。
- ▶ 这种现象普遍发生在过渡元素及其化合物里，其裂分的距离往往是对元素的化学状态的表征。根据谱线是否劈裂，裂分的距离有多大，再结合谱线能量的位移和峰形的变化，常常能准确地确定一元素的化学状态。由于裂分距离与荷电无关，这对绝缘样品的分析尤其有利。
- ▶ 在很多例子中耦合效应被震激效应掩盖和干扰，所以在化学状态分析中，从谱线裂分所获得的信息必须与其他信息相结合，才能作出可靠的判断。

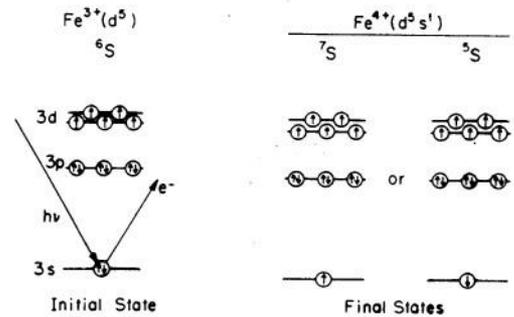


FIGURE 5.24. Schematic of multiplet splitting following photoionization in  $Fe^{3+}$ .

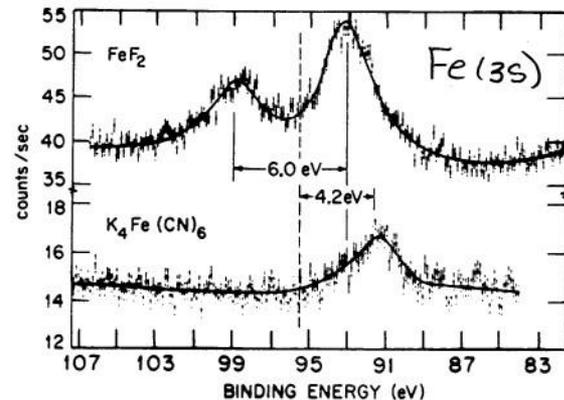
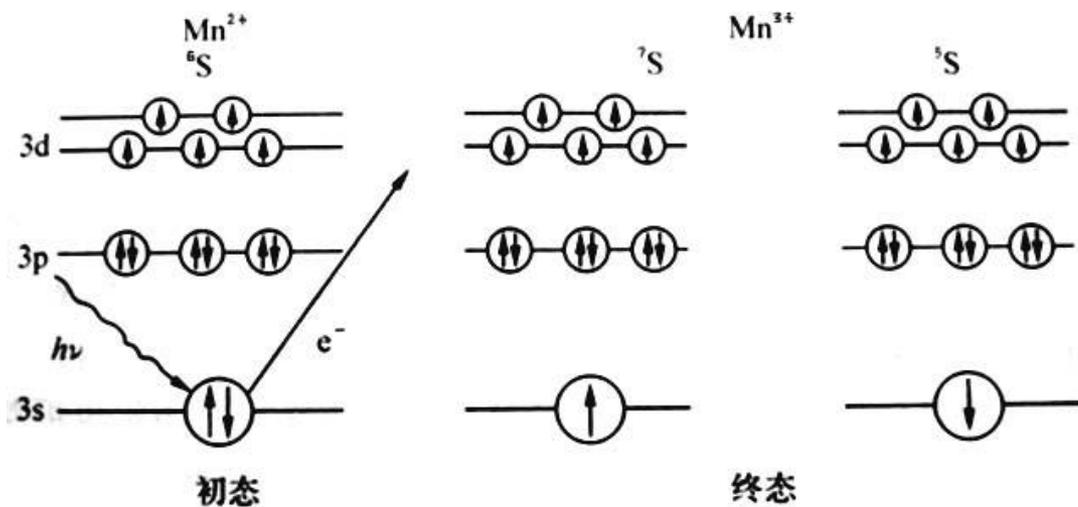


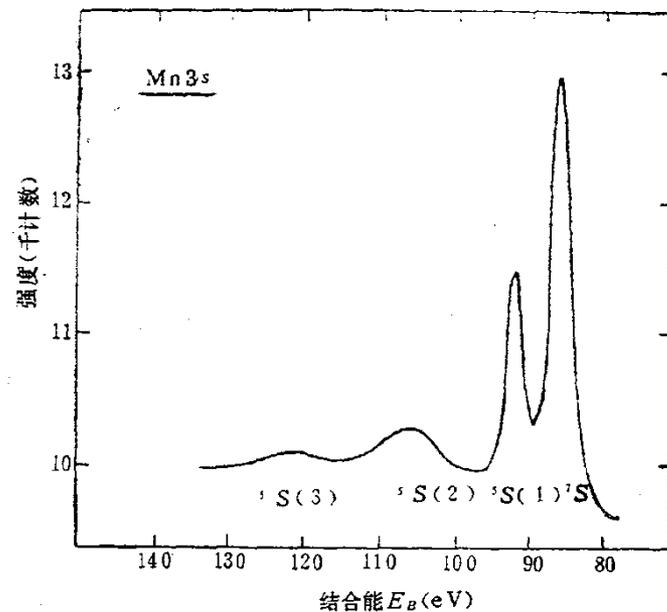
FIGURE 5.25. Photoelectron spectra of 3s shell in some transition metal compounds showing effect of multiplet splitting. [Reproduced from Carver *et al.*,<sup>(117)</sup> Figure 2.]



# MnF<sub>2</sub>的Mn3s电子的XPS谱



Mn<sup>2+</sup> 离子的 3s 轨道电离时两种终态



## 4.2.3、能量损失峰(energy loss lines)

- ▶ 对于某些材料，光电子在离开样品表面的过程中，可能与表面的其它电子相互作用而损失一定的能量，而在XPS低动能侧出现一些伴峰，即能量损失峰（Plasmon）。
- ▶ 任何具有足够能量的电子通过固体时，可以引起固体中自由电子的集体振荡。因材料的不同，这种集体振荡的特征频率也不同，故而所需要的激发能亦因之而异。体相等离子体激元震荡基频为 $\omega_b$ ，其能量损失是量子化的( $\hbar\omega_b$ )。如受到多次损失，在谱图上将呈现一系列等间距的峰，强度逐渐减弱。

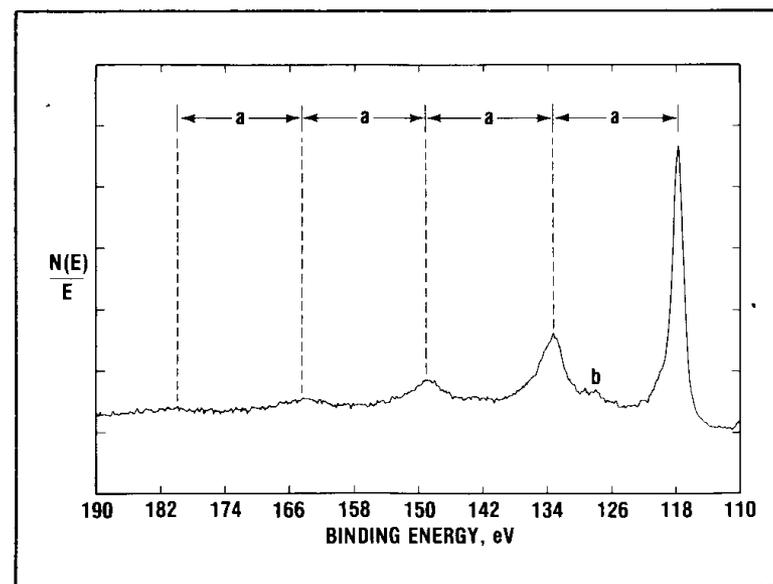
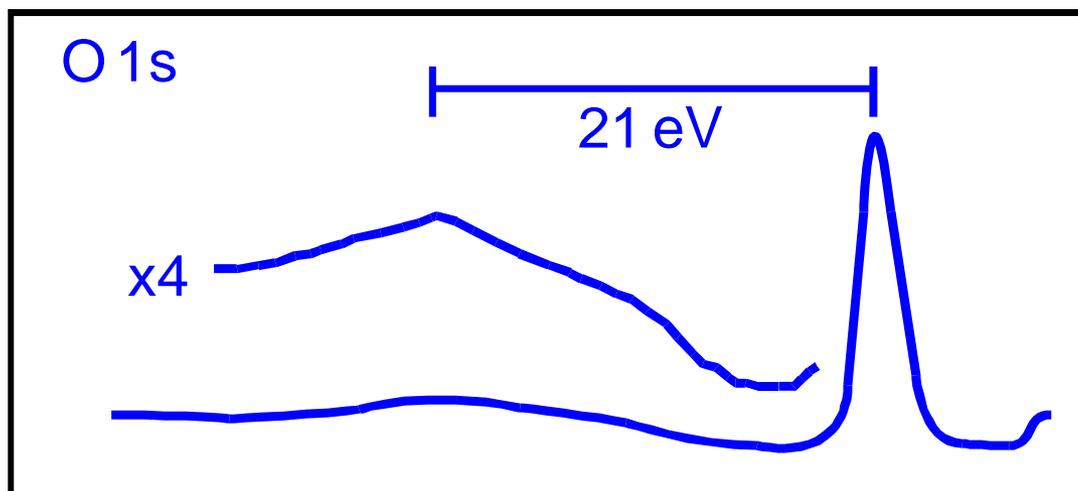


Figure 12. Energy loss (plasmon) lines associated with the 2s line of aluminum ( $a = 15.3\text{eV}$ ; note surface plasmon at b).



# 电子散射效应等离子体激元损失峰

*Insulating  
Material*



# 思考题

---

1. 在XPS谱图中可观察到哪几种不同类型的谱峰？  
并可从这些类型谱峰中分别能得到哪些与物质相关的物理和化学信息？

